

01,12

## Транспортные явления в металлических нанокompозитах

© А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Киев, Украина

E-mail: dmitr@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 29 августа 2012 г.)

Ферромагнитные нанокompозиты являются частным случаем металлических композитов и представляют практический интерес для спинтроники. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  ферромагнитных нанокompозитов состава  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $36.6 \leq x \leq 52.5$  at.%) вблизи порога перколяции ( $x_p \approx 43.3$  at.%) в интервале температур 77–300 К. Размеры наночастиц Co в диаметре не превышали 25 nm. Наблюдались особенности на зависимостях  $\alpha(T)$  в виде излома при  $T_b \approx 170$  К. Анализ структурной и электрической схем, а также энергетических диаграмм каналов протекания электронов показал, что в наночастицах Co возникает только диффузионная термоэдс, при которой  $\alpha(T)$  — линейная функция. Не обнаружено механизмов термоэдс, обусловленных наноразмерами частиц Co или туннелированием электронов между ними. Излом линейной зависимости  $\alpha(T)$  объясняется существованием оксидной оболочки наночастиц Co. Предполагается, что температурные зависимости энергетических барьеров оксидных оболочек наночастиц металлов (в том числе и ферромагнитных) в содержащих кислород диэлектрических матрицах определяют особенности зависимостей  $\alpha(T)$  и  $\rho(T)$  таких нанокompозитов.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках программы НАН Украины „Наносистемы, наночастицы, нанотехнологии“ (проект П-13-10(Н)).

### 1. Введение

Металлический нанокompозит (МНК) представляет собой диэлектрическую матрицу, в которой распределены наночастицы (НЧ) металла. В 70-х годах прошлого века металлические композиты были известны как толстые пленки. Такие композиты толщиной в несколько десятков микрометров применялись для изготовления пассивных элементов (резисторов, конденсаторов, проводников и контактов) в гибридных толсто пленочных микросхемах, а также проводниковых и изолирующих слоев в некоторых типах многоуровневых коммутационных микросборок [1]. В основе толсто пленочной технологии лежит использование дешевых и высокопроизводительных процессов, требующих небольших одновременных затрат на подготовку производства, благодаря чему она оказывается экономически целесообразной и в условиях мелкосерийного производства. Использование НЧ металла позволило применить МНК в СВЧ-микрoэлектронике [2]. Для создания активных элементов газовых сенсоров [3,4] и тензорезисторов [5] применяют НЧ оксидов и полупроводников.

Для практического перспективного применения в спинтронике актуальны ферромагнитные нанокompозиты (ФМНК), которые представляют собой частный случай металлических нанокompозитов. ФМНК являются альтернативой разбавленным магнитным полупроводникам. Однако инкорпорация магнитных ионов с необходимой концентрацией в немагнитную полупроводниковую матрицу неизбежно приводит к формированию неоднородного материала со своеобразными свойствами, которые препятствуют его применению в спинтронике [6].

По сравнению с разбавленными магнитными полупроводниками достоинства ФМНК являются контролируемые содержание, форма и размер наночастиц НЧ в матрице, прогнозируемая магнитная (суперпарамагнитная или ферромагнитная) структура со стабильными свойствами, возможность управления порогом перколяции, низкая проводимость за счет туннельного и прыжкового механизмов переноса заряда, отрицательное магнитосопротивление за счет спин-зависимого туннелирования между НЧ в магнитных полях  $> 0.05$  Т, большое положительное спин-зависимое магнитосопротивление в магнитных полях  $\leq 0.05$  Т.

Практический интерес представляют кобальтсодержащие ФМНК, температура Кюри ( $T_c$ ) которых превышает величину 350 К (для кобальта  $T_c = 1393$  К). По данным наших исследований в пленках ФМНК состава  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$   $T_c > 250$  К [7], что и определило выбор объекта исследований.

Обзор свойств ФМНК на основе кобальтсодержащих НЧ представлен в [8], где однако, отсутствуют сведения о свойствах ФМНК состава Co–Al–O. В обзоре [9] содержатся обширные сведения (416 ссылок) о свойствах магнитных НЧ, но результаты исследований термоэдс отсутствуют. Вероятно, первой публикацией по этому вопросу была работа [10], в которой изучалось поведение термоэдс ФМНК состава Co–Al–O вблизи порога перколяции. Найдено, что величина термоэдс почти в 2.5 раза меньше, чем для пленок Co, и линейно зависит от температуры в диапазоне 4.2–300 К. Эти результаты стали основанием для предположения о том, что природа термоэдс в ФМНК Co–Al–O связана с туннельным типом проводимости [11]. В работе показано,

что термоэдс мала и приблизительно линейно зависит от температуры.

В [12] исследованы концентрационные и температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  композитов с наночастицами Co в диэлектрической матрице  $Al_2O_3$ . Образцы были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени металл-диэлектрик ионами аргона на ситалловые подложки и представляли собой пленки толщиной 5–10  $\mu m$ . Содержание Co составляло  $x = 54–75$  at.%, область порога перколяции указана в пределах  $x_p \approx 56–65$  at.%. При  $T \leq 205$  К для составов с  $x < x_p$  термоэдс  $\alpha(T) \approx \text{const}$ . При  $T > 205$  К наблюдается плавное возрастание термоэдс со скоростью, достигающей  $\frac{d\alpha}{dT} \approx 0.12 \mu V \cdot K^{-2}$ . В [12] предполагают, что такая особенность связана со сменой механизма проводимости. Отмечается, что асимптотика температурных зависимостей не приводит к значениям  $\alpha(T \rightarrow 0) = 0$ , что свидетельствует о возникновении дополнительных факторов рассеяния носителей тока при  $T < 77$  К.

Большинство важных для практического применения физических свойств (магнитных, электрических и др.) наблюдается в ФМНК с концентрацией металлической фазы вблизи порога перколяции, когда металлические наночастицы формируют проводящую структуру в диэлектрической матрице. Исследования транспортных явлений вблизи порога перколяции приоритетны, поскольку в ближайшей перспективе именно они смогут найти практическое применение, а термоэлектрический метод исследования эффективен при комплексном изучении свойств ФМНК. В настоящей работе представлен анализ транспорта явлений в ФМНК, основанный на изучении свойств проводящих каналов в диэлектрической матрице.

## 2. Характеристика образцов

Пленки ФМНК состава  $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$  ( $33.6 \leq x \leq 52.5$  at.%,  $x_p = 43.3$  at.%) толщиной 1–5  $\mu m$ , осажденные на поликоробовые подложки, были получены методом двухтигельного электронно-лучевого испарения (electron beam physical vapor deposition), который открывает широкие возможности для создания структур ФМНК с заданным содержанием магнитного компонента [6,13]. Для определения элементного состава конденсатов использовались рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к растровому электронному микроскопу SamScan 4D) и программа обработки результатов Inca-2000 (ошибка измерения не превышала  $\pm 0.3\%$ ). Структура изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100 F). Исследования образца с содержанием Co 47.7 at.% показали, что кластеры Co имеют размеры 10–25 nm. По дифракционным кольцам был идентифицирован гексагональный тип решетки для НЧ Co. Матрица  $Al_2O_3$  дает размытую электронограмму с малой интенсивностью изображения. Поэтому трудно определить состояние этой фазы [13].

Термоэлектрические свойства изучены в температурном интервале 77–300 К при градиенте температуры  $\sim 4$  К. Использовался измерительный комплекс, созданный на базе мультиметра Keithley 2700/E с системой сбора данных. Контакты к образцам изготавливались с помощью серебряной электропроводящей пасты.

## 3. Результаты эксперимента и его обсуждение

Температурные зависимости термоэдс ФМНК  $\alpha(T)$  исследованы нами на образцах с содержанием наночастиц Co 33.6–52.5 at.% и отличаются от полученных ранее другими авторами [10–12]. Прежде всего различия заключаются в технологиях осаждения пленок, что делает затруднительным сравнительный анализ. Результаты наших измерений приведены на рис. 1. Термоэдс имеет отрицательный знак, свидетельствующий о том, что носителями электрического тока являются электроны. На зависимостях  $\alpha(T)$  ФМНК обнаружена особенность, которая заключается в наличии излома линейной зависимости  $\alpha(T)$  в области  $T_b \approx 170$  К (рис. 1). Величина  $T_b$  не зависит от концентрации Co и характера проводимости: прыжковый (33.6 at.% Co), туннельный вблизи порога перколяции (43.3 at.% Co), металлический (52.5 at.% Co). Это дает основание предполагать общую причину эффекта. Наблюдаемое изменение угла наклона можно было бы объяснить изменением механизма проводимости. Но результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  не подтверждают это предположение, смены механизма проводимости не обнаружено (рис. 2).

Для объяснения наблюдаемой особенности следует рассмотреть структуру проводящих каналов ФМНК. Проводимость в образцах ФМНК осуществляется по каналам, состоящим из цепочки НЧ металлического Co, энергетических барьеров оксидной оболочки Co (ЭБОО), а также энергетического барьера диэлектрической матрицы  $Al_2O_3$  (ЭБДМ). Электрическую эквивалентную схему образца можно представить в виде последовательно соединенных сумм всех источников термоэдс (НЧ Co) ( $\sum TP$ ,  $TP$  — thermoelectric power) и сопротивления образца, которое состоит из суммы всех сопротивлений энергетических барьеров  $R_b$  ( $\sum R_b$ ). С учетом этого простейшая электрическая схема измерения термоэдс представлена на рис. 3. В соответствии законом Кирхгофа регистрируемая в эксперименте величина  $TP - V$  — описывается выражением

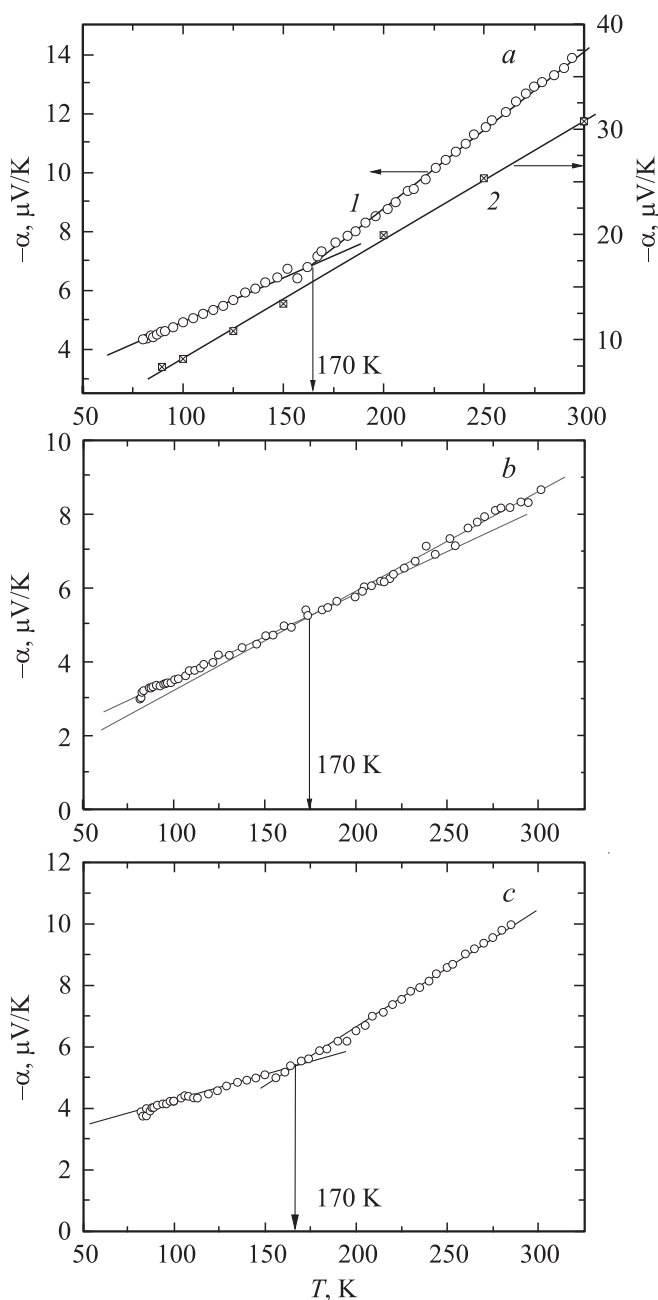
$$V = V_{TP} - V_{R_b}, \quad (1)$$

где  $V_{TP}$  — суммарная эдс всех источников  $TP$ ,  $V_{R_b}$  — падение напряжения на сопротивлении энергетических барьеров.

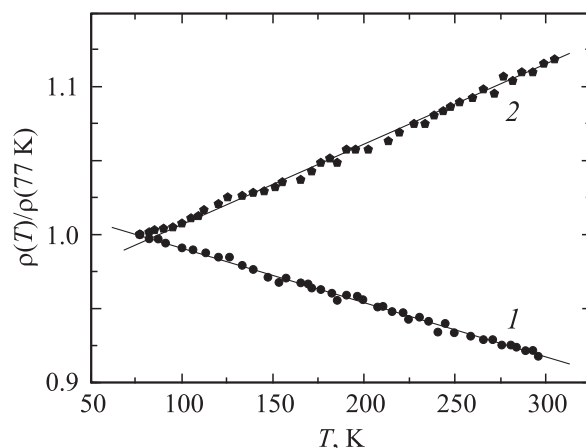
Поскольку ФМНК одновременно являются представителями металлических композитов, анализ (1) позволяет предполагать следующее.

1. Термоэдс металлического композита на основе диэлектрической матрицы и металлических частиц, в том числе и ферромагнитных НЧ, всегда будет меньше, чем термоэдс чистого металла в любой структурной модификации, за счет падения части термоэдс на сопротивлении барьеров [14].

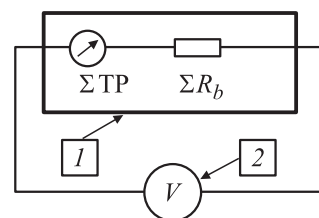
2. Особенности температурной зависимости  $\alpha(T)$  металлических композитов в диапазоне  $77 > T > 300$  К



**Рис. 1.** Температурные зависимости термоэдс  $\alpha$  ФМНК  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ . *a*) 1 —  $x = 33.6$  at.%, 2 — пленка Co ( $x = 100$  at.%) [10]; *b*)  $x = 43.3$  at.%; *c*)  $x = 52.5$  at.%.  $170$  К



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного сопротивления ФМНК  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  [7].  $x = 33.6$  (1) и 52.5 at.% (2).

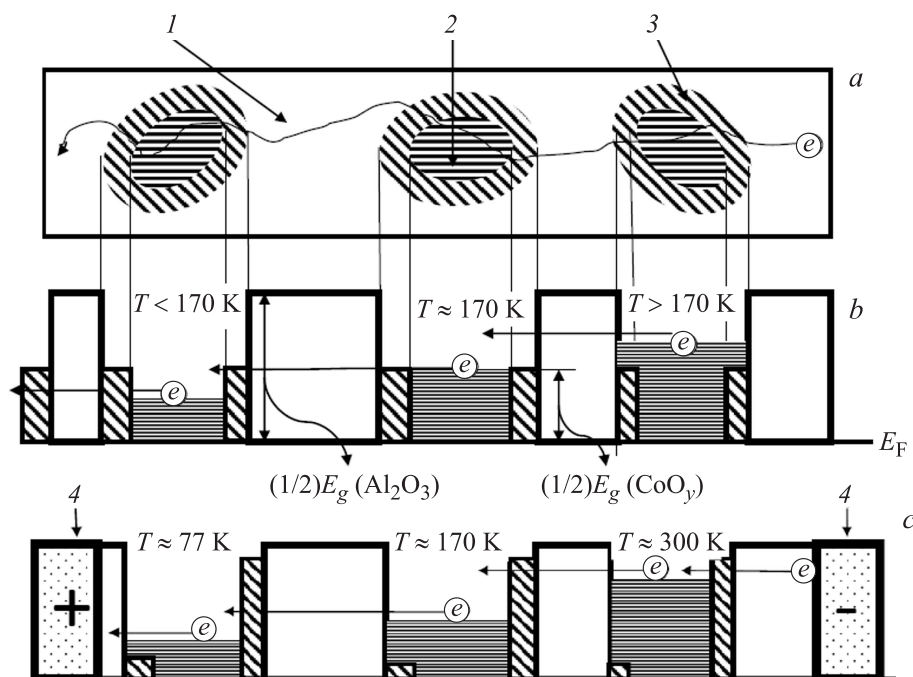


**Рис. 3.** Упрощенная электрическая схема измерения термоэдс. 1 — образец, 2 — регистрирующий прибор.

определяются свойствами сопротивления барьеров  $R_b$ , поскольку  $\alpha(T)$  для металлических НЧ в этом температурном интервале, как правило, линейна и определяется диффузионной термоэдс.

Эти предположения подтверждаются результатами наших исследований. Действительно,  $\alpha(T)$  пленки металлического Co линейна в диапазоне температур 4.2–300 К [10] и по величине слабо отличается от таковой для объемного поликристаллического Co [15] (рис. 1, *a*), что присуще диффузионной термоэдс. Поскольку источниками термоэдс в ФМНК являются НЧ металлического Co, можно предположить, что причиной термоэдс в них также является диффузионное рассеяние электронов, обуславливающее линейную зависимость  $V_{\text{TP}}(T)$ . В таком случае наблюдаемое отклонение зависимости  $V(T)$  от линейности определяется особенностями поведения  $V_{R_b}(T)$ , т. е. температурной зависимостью  $R_b$ .

На рис. 4 представлены схема прохождения электрона по проводящему каналу композита (рис. 4, *a*) и энергетическая диаграмма этого канала (рис. 4, *b*). При  $T < 170$  К элементами канала на схеме последовательно являются ЭБДМ, ЭБОО, проводящая НЧ Co, ЭБОО с последующим повторением перечисленных элементов. При  $T \geq 170$  К вследствие температурного размытия уровня Ферми  $E_F$  на величину порядка  $2kT_b = 30$  meV энергия электронов может превышать величину ЭБОО.



**Рис. 4.** Схема проводящего канала ФМНК  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  (а) и его энергетические диаграммы для различных температурных областей в режимах измерения термоэдс (b), а также удельного сопротивления (c). 1 — матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 — НЧ металлического Co, 3 — оксидная оболочка  $\text{CoO}_y$ , 4 — электрические контакты, e — электрон, перемещающийся через энергетические барьеры.

Таким образом, электрическое сопротивление проводящего канала при  $T \leq 170$  К уменьшается. Такое изменение, согласно (1), должно приводить к излому линейной зависимости  $\alpha(T)$  в области  $T \approx 170$  К.

Почему зависимость  $\rho(T)$  (рис. 2) не имеет особенностей в области  $T \approx 170$  К?

Проводящий канал ФМНК представляет собой последовательную цепь гетероструктур, образованных ЭБОО и ЭБДМ. При измерении термоэдс величина  $V$  (возникающий на образце потенциал) при  $T = 300$  К и градиенте температуры 4 К не превышал  $\sim 60 \mu\text{V}$ . Измерения  $\rho(T)$  велись в режиме постоянного тока 10 мА, и величина  $V$  достигала  $\sim 1$  В. Приложение к образцу потенциала  $\sim 1$  В вызывает изменение энергетической схемы проводящего канала (рис. 4, b), который уже представляет собой чередование включенных в прямом и обратном направлениях гетеропереходов (рис. 4, c), поэтому полярность прикладываемого потенциала не влияет на результаты измерений. Можно предположить, что в пределах температур 77–300 К характеристики туннельных барьеров не изменяют скачкообразно сопротивление образца. Последнее определяет отсутствие особенностей на зависимости  $\rho(T)$  в пределах температур 77–300 К.

#### 4. Заключение

В ФМНК состава  $\text{Co}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $33.6 \leq x \leq 52.5$  at.%,  $x_p = 43.3$  at.%) в области перко-

ляции не обнаружено механизмов термоэдс, обусловленных наноразмерами частиц Co или туннелированием электронов между ними. Особенности температурных зависимостей транспортных явлений объяснены свойствами энергетических барьеров диэлектрической матрицы и оксидных оболочек НЧ кобальта.

Анализ результатов исследования транспортных явлений в ФМНК позволяет сделать обобщающие выводы. Термоэдс металлических композитов на основе диэлектрической матрицы и металлических частиц, в том числе металлических и ферромагнитных НЧ, всегда меньше, чем у металла в любой структурной модификации, за счет падения части термоэдс на сопротивлении энергетических барьеров таких композитов.

Особенности зависимости  $\alpha(T)$  МНК обусловлены свойством сопротивления энергетических барьеров, поскольку  $\alpha(T)$  для металлических НЧ, как правило, линейна при  $77 > T > 300$  К и определяется диффузионной термоэдс.

Авторы благодарны Б.М. Рудю за полезные дискуссии.

#### Список литературы

- [1] М.Л. Топфер. Микроэлектроника толстых пленок. Мир, М. (1973). 259 с.
- [2] В.Г. Красов, Г.Б. Петраускас, Ю.С. Чернозубов. Толсто-пленочная технология в СВЧ-микроэлектронике. Радио и связь, М. (1985). 168 с.

- [3] Н.П. Максимович, Д.Е. Дышель, Л.Э. Еремина, О.К. Каскевич, Г.И. Данюк. Журн. аналит. химии **45**, 1312 (1990).
- [4] D. Dyshel, L. Yeremina, E. Telnikov, B. Rud. Sensors Actuators B **35–36**, 244 (1996).
- [5] B. Rud, A. Gonchar, E. Telnikov. Sensor Electronics Microsystem Technol. *1*, 72 (2005).
- [6] Г.В. Лашкарев, В.И. Сичковский, М.В. Радченко, М.Э. Бугаева, В.И. Лазоренко, В. Кнофф, Т. Стори, Я.А. Стельмах, Л.А. Крушинская, Н.Н. Павлюк. XIX Урал. междунар. зим. шк. по физике полупроводников. Тез. докл. Екатеринбург (2012). С. 62–63.
- [7] M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, M.E. Bugaiova, V.I. Sichkovskiy, V.I. Lazorenko, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushynskaya, W. Knoff, T. Story, S.P. Kolesnik, N.I. Danylenko. Phys. Status Solidi B **248**, 7 1619 ( 2011).
- [8] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров. Неорганические материалы **38**, 1287 (2002).
- [9] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии **74**, 6, 539 (2005).
- [10] H. Sato, Y. Kobayashi, K. Hashimoto, Y. Aoki, H. Sugawara, S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2193 (1998).
- [11] А. Грановский, Х. Саго, Ю. Айоки, А. Юрасов. ФТТ **44**, 2001 (2002).
- [12] В.А. Белоусов, А.В. Грановский, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. ФТТ **49**, 1762 (2007).
- [13] Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, В.И. Лазоренко, М.Э. Бугаева, В.И. Сичковский, В.В. Асоцкий, Л.И. Петросян, Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах. Наноструктур. материаловедение **2**, 14 (2011).
- [14] Д.Е. Дышель, Б.М. Рудь, М.Д. Смолин. Порошковая металлургия **11**, 63 (1987).
- [15] И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.